

基于 LIBS 内部混合基质校准的锂电池电极涂覆材料元素含量检测方法

杨蕾¹, 李银川¹, 鲍文逸¹, 向勇¹, 张雁辉¹

(1.合肥工业大学仪器科学与光电工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 锂电池电极涂覆材料的活性材料元素含量在制备和使用过程中易波动, 影响电池性能的一致性和安全性。基于标样的元素检测方法不具备通用性, 且无法实现在线快速检测。针对锂电池电极涂覆材料活性物质元素含量变化, 利用激光诱导击穿光谱 (LIBS) 技术, 提出一种内部混合基质校准的免标样元素含量检测方法。利用制备的锂电池正极涂覆材料, 选取涂覆材料中的活性材料磷酸铁锂 (LiFePO₄) 作为分析对象, 采用 Fe I 340.754nm、Li I 379.486nm 和 P I 253.542nm 作为分析线, 以 C I 561.471nm 作为内部混合基质谱线, 分别研究 Fe/C、Li/C 和 P/C 的元素化学计量比。结果表明, 其元素化学计量比与理论质量分数比具有很强的线性相关性, 相关系数 R² 分别为 0.9862、0.9935 和 0.9951。基于化学计量比与质量分数比的相关性建立元素含量变化的检测模型, 利用内部交叉检验法对其进行评估, 均方根误差 RMSE 分别为 0.0156、0.0040 和 0.0044, 表明校准模型具有很好的稳健性和可靠性。研究结果证明, 提出的模型可以快速、实时、准确地检测锂电池电极涂覆材料中活性材料的元素含量变化, 为生产过程中在线监测锂电池电极涂覆材料提供一种快速分析方法。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 锂电池; 电极涂覆材料; 活性材料; 在线监测

Lithium battery electrode coating material elemental content detection method based on LIBS internal hybrid matrix calibration

Yang Lei, Li Yinchuan, Bao Wenyi, Xiang Yong, Zhang Yanhui

(1.School of Instrument Science and Optoelectronic Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The elemental content of active materials of lithium battery electrode coating materials is prone to fluctuations during preparation and use, which affects the consistency and safety of battery performance. The sample-based elemental detection method is not universal and cannot achieve rapid online detection. To address the variation of the elemental content of the active

material of the lithium battery electrode coating material, we propose a sample-free elemental content detection method with internal hybrid matrix calibration using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technology. Using the prepared lithium battery cathode coating material, lithium iron phosphate (LiFePO_4), the active material in the coating material, was selected as the analysis object, and Fe I 340.754 nm, Li I 379.486 nm and P I 253.542 nm were used as the analysis lines, and C I 561.471 nm was used as the internal mixed matrix spectral line to study the elemental stoichiometry ratios of Fe/C, Li/C and P. The elemental stoichiometry ratios of Fe/C, Li/C and P/C were investigated respectively. The results showed that the elemental stoichiometric ratios had strong linear correlation with the theoretical mass fraction ratios, with the correlation coefficients R^2 of 0.9862, 0.9935 and 0.9951, respectively. The detection models for the elemental content changes were established based on the correlation between stoichiometric ratios and mass fraction ratios, which were evaluated using the internal cross-test method with the root mean square error RMSE of 0.0156, 0.0040 and 0.0044, indicating that the calibration model has good robustness and reliability. The results demonstrate that the proposed model can detect the elemental content changes of active materials in lithium battery electrode coating materials quickly, in real time and accurately, and provide a rapid analysis method for online monitoring of lithium battery electrode coating materials during the production process.

Keywords: Laser-induced breakdown spectroscopy; Lithium battery; Electrode coating material; Active material; On-line monitoring

1 研究背景

锂电池作为一种高效、环保和可持续发展的能源储存技术，在移动通讯、电动汽车、储能系统等领域得到广泛的应用。电极是锂电池的核心，其制备工艺的微小变化会引起电池的 electrochemical performance 异常，尤其电极涂覆材料组分波动会影响活性材料的比容量、电池循环性能、安全性和一致性。电池在制备和使用过程中电极涂覆材料组分的检测是保证电池性能、产品质量控制及探究失效机理的关键。如 Li 含量波动^[1]和均匀性^[2]影响电极材料的稳定性和锂电池的安全性，Fe 和 P 含量影响锂电池的放电容量^[3, 4]。

目前锂电池材料检测分析方法有电感耦合等离子体 (ICP)、X 射线荧光光谱 (XRF)、原子吸收光谱分析 (AAS)、扫描电镜测试 (SEM) 和电化学阻抗谱 (EIS) 等^[5-7]。其中 ICP

需化学预处理，处理周期长，操作要求高；XRF 分析轻元素能力不足，无法分析锂元素；AAS 不能对多元素同时分析；EIS 耗时长；SEM 只能观察材料和表面的形貌和结构，必须借助其他技术来检测样品成分等。上述方法的局限性使得在被测对象成分未知的情况下不具通用性，且不能实现在线、快速检测。激光诱导击穿光谱（LIBS）技术作为一种原子发射光谱，具有快速实时，多元素同时检测，无需样品制备等优点，已广泛应用于钢铁冶炼在线分析、考古文物鉴定、地球化学分析等领域^[8-10]，但经典 LIBS 定量分析依赖标准样品建立定标校准曲线的缺陷^[11]，以及传统无标 LIBS (CF-LIBS) 计算元素浓度准确度不高的特点^[12]。因此，本文利用电极涂覆材料的 LIBS 光谱，以较为稳定的内部混合物质 C 作为基质元素，计算活性材料的元素化学计量比，研究其元素含量变化。该种无需标样的检测方法，通过建立元素含量变化的检测模型，实现锂电池电极涂覆材料中活性材料元素含量变化的快速、实时、准确检测，为生产过程中在线监测锂电池电极涂覆材料提供一种快速分析方法。

基于此，本文针对锂电池在制备和使用过程中电极涂覆材料组分波动的问题，利用搭建的 LIBS 检测系统采集锂电池电极涂覆材料的光谱，基于 LIBS 技术提出一种内部混合基质校准的免标样元素含量检测方法。以 LiFePO_4 为研究对象研究电极涂覆材料中活性物质的元素含量变化，根据分析元素的谱线强度和等离子体温度，结合麦克斯韦-玻尔兹曼方程计算分析元素的原子种群密度，以 C 元素作为内部混合基质，计算分析元素的化学计量比，根据元素化学计量比与理论质量分数比的强线性相关性建立元素质量分数监测模型，利用该模型实现电池涂覆材料中活性材料元素含量波动的快速、实时检测。

2 研究内容

2.1 实验系统

光谱检测系统包括：Nd:YAG 脉冲激光器，DG645 数字信号延时发生器，反射镜，聚焦透镜 1，聚焦透镜 2，接收光纤机及探头，四通道光谱仪 (Avaspec-Uls2048, 波长范围 200~1000 nm, 分辨率 0.11nm)；其中，聚焦透镜 1 与会聚透镜 2 的焦距均为 100mm，反射镜倾斜角度为 45°，DG645 延时发生器控制激光器和光谱仪的延时时间，具体为 2 μ s。激光器工作发射出波长为 1064nm，能量为 50mJ，门宽 5ns 和重复率为 20Hz 的脉冲激光，经反射镜和聚焦透镜 1 垂直会聚于样品表面，高能量密度激光烧蚀样品产生携带元素信息的等离子体发射光谱，经会聚透镜 2 聚焦于光纤探头头部，由光纤传输至光谱仪和计算机。

2.2 样品与光谱

实验样品 LiFePO_4 电极涂覆材料由磷酸铁锂 (LiFePO_4)、导电碳黑、粘结剂 (PVDF)

和溶剂（NMP）等混合制成，制备步骤包括取料、研磨、搅拌、刮涂、干燥。实验制备了 9 种 LiFePO₄ 不同含量的样品。利用上述光谱检测系统采集 LIBS 光谱，每种样品随机采集 10 个点，每个点采集 10 组光谱，即每种样品包含 100 组光谱数据。

2.3 实验方法

基于 LIBS 技术提出一种内部混合基质校准的免标样元素含量检测方法。利用分析元素的谱线强度 I_{em} 和等离子体温度 T 结合麦克斯韦-玻尔兹曼方程计算原子种群密度 N_k ，以 C 元素作为内部混合基质，计算分析元素的化学计量比 N_{re} ，根据元素化学计量比与理论质量分数比的强线性相关性建立元素质量分数监测模型，以该模型对电池涂覆材料中活性材料元素含量波动的进行快速、实时检测。其中，麦克斯韦-玻尔兹曼方程为^[13,14]：

$$I_{em} = hc \frac{A_{ik} N_k}{\lambda_{ik}} \frac{g_i}{g_k} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ik}}{k_B T}\right) \quad (1)$$

其中 λ_{ik} 、 N_{ik} 分别是谱线波长和较低能态原子种群密度； A_{ik} 、 g_k 、 g_i 分别为爱因斯坦跃迁概率和上、下能级权重系数； ΔE_{ik} 是能级之间的能量差； h 、 c 、 k_B 分别为普朗克常量、真空中的光速、玻尔兹曼常数。

对于任意一种分析元素和内部混合基质元素，分析元素的化学计量比 N_{re} 表示为：

$$N_{re} = \frac{N_j^X}{N_j^Y} \quad (2)$$

其中， N_j^X 和 N_j^Y 分别为分析元素和内部混合基质元素的较低能态原子种群密度， t_1 和 t_2 分别代表各自的最佳采集延时，本研究实验中 $t_1 = t_2 = 2\mu s$ 。

2.4 实验结果

实验研究活性材料 LiFePO₄ 的元素含量变化，为选择分析元素的分析谱线，结合 LIBS 光谱和 NIST 原子光谱数据库^[15]，根据分析线的选取准则^[16]：避免选取基态的谱线；尽量选取上能级能量较高、谱线跃迁概率较低的谱线；避免使用共振线，选择谱线分立且轮廓良好的谱线；避免选择强度过高谱线。选择 Fe I 340.754nm、Li I 379.486nm 和 P I 253.542nm 三条特征谱线作为分析线，C I 561.471nm 作为内部混合基质校准谱线。各谱线的强度均取 100 组数据的均值。

等离子体温度 T 由线性玻尔兹曼图拟合斜率确定，用光谱数据中谱线数量最多的 Fe 元素特征谱线计算等离子体温度。根据绘制玻尔兹曼所需谱线的选取原则^[16]：基态的谱线不

应该选取；低能级能量低于 0.5ev 的谱线不予选取；尽量选取爱因斯坦跃迁概率高于 $1 \times 10^6 s^{-1}$ 的谱线。选择 7 条上能级均匀分布的 Fe 原子谱线绘制线性波尔兹曼图，线性拟合直线的相关系数均大于 0.95。根据波尔兹曼图的斜率 $t = -1/kBT$ 计算的等离子体温度，结果如表 1 所示，等离子体温度随磷酸铁锂含量的增加呈递增趋势，与实际光谱强度的变化趋势一致。

表 1 等离子体温度计算结果

Table 1 plasma thermometer results

样品	1	2	3	4	5	6	7	8	9
T(K)	7552	7630	7659	7694	7788	7967	8152	8239	8354

利用等离子体温度和特征谱线强度，根据式 (1) 分别计算 Fe、Li、P 和 C 四种元素的原子种群密度，以 C 元素作为内部混合基质校准元素，计算活性材料中 Fe/C、Li/C、P/C 三种元素化学计量比，研究发现活性材料的元素化学计量比与理论质量分数比具有很强的线性关系，如图 1 所示，三种元素拟合曲线的相关系数 R^2 分别为 0.9862、0.9935 和 0.9951。基于 Fe/C、Li/C、P/C 化学计量比与理论质量分数比模型，利用内部交叉检验法分别进行评估，均方根误差 RMSE 分别为 0.0156、0.0040 和 0.0044。表明元素化学计量比与理论质量分数比之间的校准模型具有很好的稳健性和可靠性。该模型在无标样时可以用于快速检测锂电池电极涂覆材料的元素含量变化。

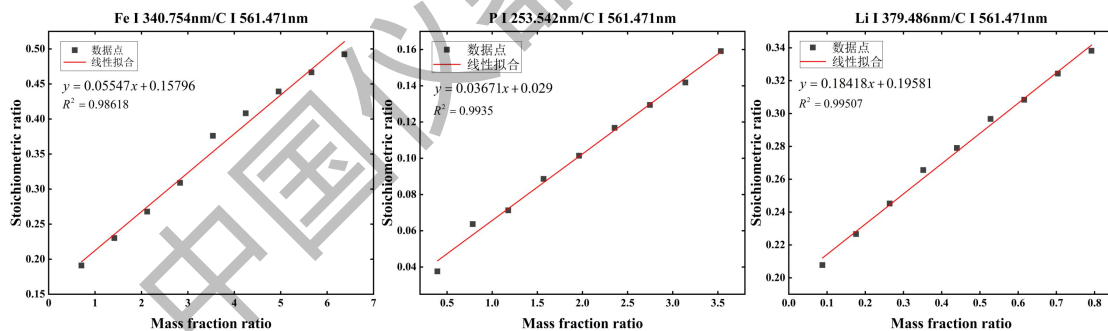


图 1 Fe、Li、P 三种元素的化学计量比与理论质分数比之间的相关曲线

Fig 1 Correlation curves between stoichiometric ratios and theoretical mass fraction ratios of Fe, Li and P

3 结论

通过对制备的 9 种锂电池电极涂敷材料进行激光诱导击穿光谱试验，探究基于 LIBS 光谱的免标样元素含量快速、准确检测模型。研究表明，利用本文提出的内部混合基质校准免标样元素检测方法对涂覆材料中活性材料元素含量变化进行检测，Fe/C、Li/C、P/C 的三种元素化学计量比与理论质量分数比均具有很强的线性关系，相关系数 R^2 分别高达 0.9862、0.9935 和 0.9951，基于内部交叉检验法分别对校准模型进行评估，均方根误差 RMSE 分别

为 0.0156、0.0040 和 0.0044。表明元素化学计量比与理论质量分数比之间的校准模型具有很好的稳健性和可靠性。结果证明，本文提出的免标样电池涂覆材料检测模型可以实现活性物质元素含量的在线、快速、准确检测。相比较经典 LIBS 定量分析依赖标准样品建立定标校准曲线的缺陷和传统 CF-LIBS 技术直接计算元素浓度准确性不高的特点，本文引入内部混合基质校准，提出的免标样检测模型对锂电池电极涂覆材料元素含量监测具有快速、准确等特点，且具有普遍适用性。

参考文献

- [1] Jin Y M, Liu C J, Jia Z G, Zong X, Li D, Fu M Y, et al. Building a highly functional $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ /poly (vinylidene fluoride) composite electrolyte for all-solid-state lithium batteries [J]. *J Alloy Compd*, 2021, 874.
- [2] Li Y H, Li Y, Zhang L L, Tao H C, Li Q Y, Zhang J J, et al. Lithiophilicity: The key to efficient lithium metal anodes for lithium batteries [J]. *J Energy Chem*, 2023, 77: 123-36.
- [3] Jang H, Taniguchi I. Synthesis and electrochemical characterization of $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ ($0 \leq x \leq 1$) composites as cathode materials for lithium batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2019, 341.
- [4] Hong J Y, Shin H C. Electrochemical Characteristics of Amorphous Ni-P Electroplated Thin Film [J]. *Appl Sci-Basel*, 2022, 12(12).
- [5] Shilina Y, Ziv B, Meir A, Banerjee A, Ruthstein S, Luski S, et al. Combined Electron Paramagnetic Resonance and Atomic Absorption Spectroscopy/Inductively Coupled Plasma Analysis As Diagnostics for Soluble Manganese Species from Mn-Based Positive Electrode Materials in Li-ion Cells [J]. *Anal Chem*, 2016, 88(8): 4440-7.
- [6] Patel N K, Utter R G, Das D, Pecht M. Surface degradation of strontium-based perovskite electrodes of solid oxide fuel cells [J]. *J Power Sources*, 2019, 438.
- [7] Li L, Han E S, Yang P J, Zhu L Z, Liu Y S. Study on electrochemical performance of Mg-doped $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode material for Li-ion batteries [J]. *Ionics*, 2018, 24(7): 1869-78.
- [8] Shi-Jia L, Mao-Gang L, Jia-Jun Z, ZHANG T-L, Hong-Sheng T, Hua L. Rapid quantitative analysis of slag acidity by laser induced breakdown spectroscopy combined with random forest [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2023, 51(1): 100210.
- [9] Tankova V, Mihailov V, Malcheva G, Penkova P, Leshtakov L. Quantitative determination of

- antimony in archaeological bronze artefacts by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *J Phys Conf Ser*, 2021, 1859.
- [10] Senesi G S, Allegretta I, Marangoni B S, Ribeiro M C, Porfido C, Terzano R, et al. Geochemical identification and classification of cherts using handheld laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) supported by supervised machine learning algorithms [J]. *Applied Geochemistry*, 2023, 151: 105625.
- [11] Iqbal S M Z, Uddin Z, Umar Z A, Ahmed N, Ahmed R, Baig M A. Analysis of Lakhra Coal by Calibration Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (CF-LIBS) and Comparison of Self-Absorption Correction Procedures [J]. *Anal Lett*, 2022, 55(1): 11-23.
- [12] John L M, Issac R C, Sankararaman S, Anoop K K. Multi-element Saha Boltzmann plot (MESBP) coupled calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy (CF-LIBS): an efficient approach for quantitative elemental analysis [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2022, 37(11): 2451-60.
- [13] Davari S A, Taylor P A, Standley R W, Mukherjee D. Detection of interstitial oxygen contents in Czochralski grown silicon crystals using internal calibration in laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Talanta*, 2019, 193: 192-8.
- [14] Elsayed K, Tawfik W, Khater A E M, Kayed T S, Fikry M. Fast determination of phosphorus concentration in phosphogypsum waste using calibration-free LIBS in air and helium [J]. *Opt Quant Electron*, 2022, 54(2).
- [15] Kramida A, Ralchenko Y, Reader J. <https://dx.doi.org/10.18434/T4W30F> [Z]. *Atomic Spectra Database*. 2017
- [16] Ahmed N, Shahida S, Kiani S M, Razzaq M I, Hameed M U, Iqbal S M Z, et al. Analysis of an Iron-Copper Alloy by Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (CF-LIBS) and Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS) [J]. *Anal Lett*, 2022, 55(14): 2239-50.